

Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 3 С. 27–34

УДК 547.821.3

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕКСАФТОРФОСФАТОВ N-(2-АЛКОКСИ-2-ОКСОЭТИЛ)ПИРИДИНИЯ

О.Е. Журавлев, Л.И. Ворончихина, Н.И. Кротова, И.А. Пресняков

Тверской государственный университет  
*Кафедра органической химии*

Авторами синтезированы новые ионные жидкости - гексафторфосфаты N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния. Изучена их термическая стабильность на воздухе. Для сравнения была исследована термическая стабильность хлоридов N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния.

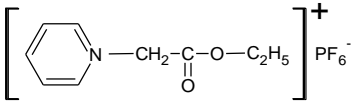
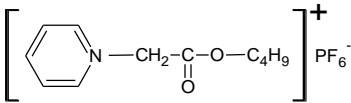
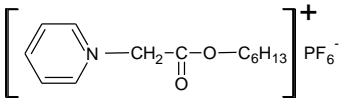
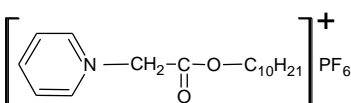
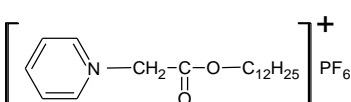
**Ключевые слова:** ионные жидкости, синтез, гексафторфосфаты, термическая стабильность.

С каждым годом в мире растет количество публикаций по теме ионных жидкостей (ИЖ). Синтезируются и находят применение десятки новых соединений, относящихся к данному классу [1–5]. Интерес к ионным жидкостям связан в первую очередь с их физико-химическими свойствами: малотоксичность, негорючесть, практически нулевое давление паров, электропроводность, высокая электрохимическая стабильность и термостабильность. Большой интерес вызывают ионные жидкости с гетероциклическими азотсодержащими катионами, многие из которых находятся в жидком состоянии при комнатной температуре. Анализируя литературные данные, можно заключить, что в большей степени изучены ИЖ с катионами имидазолия [6–9], хотя ионные жидкости с пиридиниевым катионом практически ничем не уступают имидазолиевым ИЖ, но в то же время являются более дешевыми и просты в получении.

В настоящей работе проведен синтез новых ионных жидкостей с гексафторфосфат-анионом ( $\text{PF}_6^-$ ) и катионом N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния и изучена их термостабильность на воздухе. Синтез ионных жидкостей осуществлялся в три стадии: на первой стадии методом азеотропной этерификации был получен ряд сложных эфиров хлоруксусной кислоты – алкилхлорацетатов; на второй стадии синтезированы хлориды N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния по реакции нуклеофильного замещения между пиридином и алкилхлорацетатами; на третьей стадии путем реакции метатезиса получены ионные жидкости с катионом N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния и гексафторфосфат анионом.

Выход и физико-химические константы синтезированных соединений представлены в таблице.

Выход и физико-химические константы гексафторфосфатов N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния

Формула	M, г/моль	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %	ИК, см <sup>-1</sup>
	311	106	64	$\nu_{\text{CAr-H}}$ 3103,3051 $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ 2988, 2945, $\nu_{\text{C=O}}$ 1751 $\nu_{\text{CAr-CAr}}$ 1641,1584 $\delta_{\text{C-H}}$ 1380,1351 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1244,1224 $\delta_{\text{CAr-H}}$ 722 $\nu_{\text{PF}_6^-}$ 845
	339	67	68	$\nu_{\text{CAr-H}}$ 3100,3047 $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ 2968,2941, $\nu_{\text{C=O}}$ 1746 $\nu_{\text{CAr-CAr}}$ 1642,1584 $\delta_{\text{C-H}}$ 1350 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1254,1223 $\delta_{\text{CAr-H}}$ 713 $\nu_{\text{PF}_6^-}$ 840
	367	85	70	$\nu_{\text{CAr-H}}$ 3103,3051 $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ 2961,2935, $\nu_{\text{C=O}}$ 1747 $\nu_{\text{CAr-CAr}}$ 1642,1584 $\delta_{\text{C-H}}$ 1395,1348 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1249,1224 $\delta_{\text{CAr-H}}$ 722 $\nu_{\text{PF}_6^-}$ 834
	423	98	92	$\nu_{\text{CAr-H}}$ 3149,3101 $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ 2916, 2852, $\nu_{\text{C=O}}$ 1747 $\nu_{\text{CAr-CAr}}$ 1642, 584 $\delta_{\text{C-H}}$ 1493, 1353 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1252,1226 $\delta_{\text{CAr-H}}$ 721 $\nu_{\text{PF}_6^-}$ 842
	451	105	64	$\nu_{\text{CAr-H}}$ 3149,3101 $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ 2915, 2851, $\nu_{\text{C=O}}$ 1772 $\nu_{\text{CAr-CAr}}$ 1642, $\delta_{\text{C-H}}$ 1493, 1354 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1247,1226 $\delta_{\text{CAr-H}}$ 720 $\nu_{\text{PF}_6^-}$ 840

Исходя из данных таблицы, можно заключить, что температуры плавления полученных гексафторфосфатов лежат в интервале 67–106 °C. Для них прослеживается минимум температуры плавления для катиона с бутил-радикалом, что согласуется с литературными данными [10]. Объяснений этому явлению в литературе нет.

В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различной термической стабильностью. Знание термической стабильности ионных жидкостей позволит определить тот температурный интервал, в котором их можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности. Ранее нами была исследована термическая стабильность тетрахлорфосфатов 1,3-диалкилимидазолия [11] и гексафторфосфатов тетраалкиламмония [12] и N-алкилпиридиния [13].

Термическую стабильность гексафторфосфатов и исходных хлоридов N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния изучали методом термогравиметрии. Результаты исследования термической стабильности гексафторфосфатов представлены на рис. 1.

Все синтезированные соединения устойчивы до 215–250 °С и разлагаются в интервале 215–330 °С. Наиболее термически стабилен гексафторфосфат N-(2-гексокси-2-оксоэтил)пиридиния: он устойчив до 250 °С и быстро разлагается в одну стадию в интервале 250–320 °С.

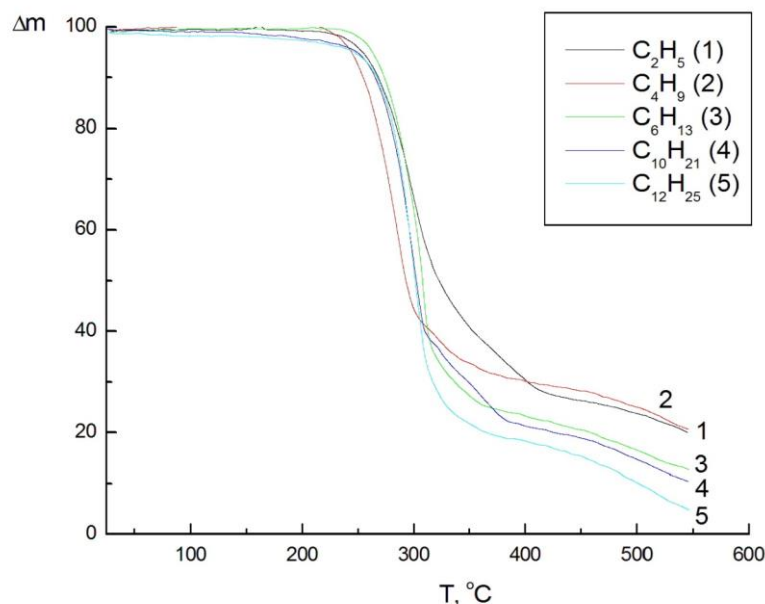
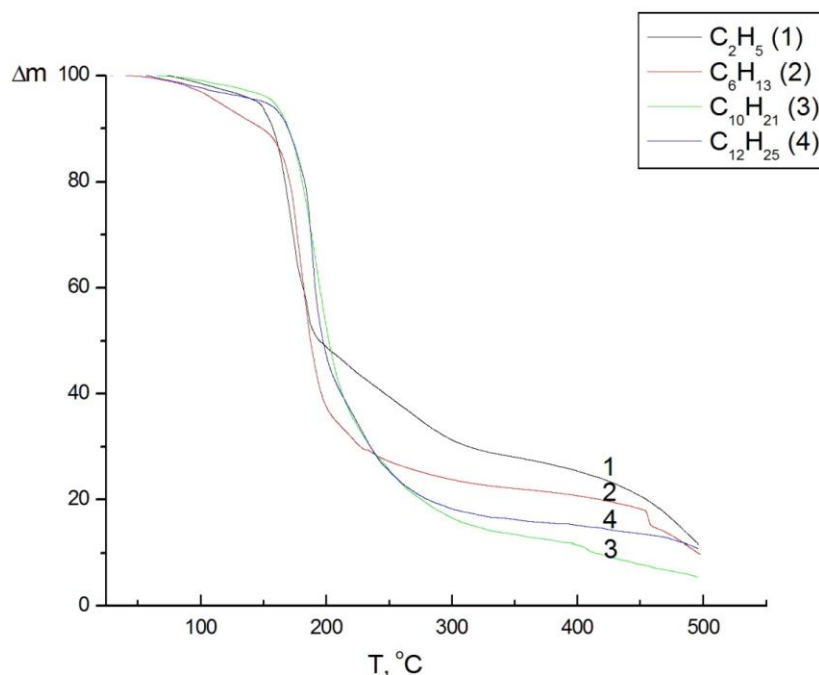


Рис. 1. Кривые потери массы гексафторфосфатов N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния



Р и с . 2 . Кривые потери массы хлоридов N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния

Для сравнения была исследована термическая стабильность исходных хлоридов. Кривые потери массы для хлоридов представлены на рисунке 2. Все синтезированные хлориды устойчивы до 120–155 °С и разлагаются в интервале 120–215 °С. Наиболее термически стабилен хлорид N-(2-декокси-2-оксоэтил)пиридиния: он устойчив до 155 °С и быстро разлагается в одну стадию в интервале 155–220 °С.

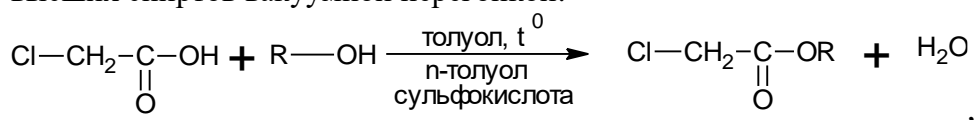
Из рисунка видно, что хлориды менее устойчивы по сравнению с гексафторфосфатами. По-видимому, одной из главных причин повышенной термической стабильности исследуемых гексафторфосфатов следует считать сильные кулоновские взаимодействия катиона и аниона, по сравнению с взаимодействием галогенид-анионов. Необходимо также отметить, что ионные жидкости – это не просто ионная пара, а определенная структура, в которой, кроме кулоновских взаимодействий, возможно образование и водородных связей с протонированными атомами водорода в положении 2 кольца пиридина. Все это приводит к упрочнению структуры и, как следствие к увеличению термической стабильности гексафторфосфатов.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре «ALPHA». ИК-спектры жидких образцов записывались в тонкой пленке между двух стекол KBr. ИК-спектры твердых образцов записывались в таблетках KBr. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе «Netzsch STA 449 F3», температурный интервал 25–550 °С, скорость нагрева – 5 град/мин в токе воздуха. Температуры плавления определены на автоматическом приборе «Buchi M560». Растворитель выпаривали на роторном испарителе «IKA RV 05 basic».

#### *Синтез сложных эфиров хлоруксусной кислоты (схема)*

Раствор 0.1 моль (11.8 г) хлоруксусной кислоты, 0.18 моль спирта и 0.4 г моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в 20 мл толуола нагревали в круглодонной колбе на 100 мл с насадкой Дина–Старка в течение 90 минут до прекращения выделения воды в водоотделителе. Реакционную смесь охлаждали, промывали последовательно водой, насыщенными растворами гидрокарбоната натрия и хлорида натрия и засыпали безводным сульфатом натрия из расчета 1 г осушителя на 10 мл эфира. Оставляли в эксикаторе на 24 часа. Сложный эфир очищали посредством перегонки при атмосферном давлении, а для производных высших спиртов вакуумной перегонкой:



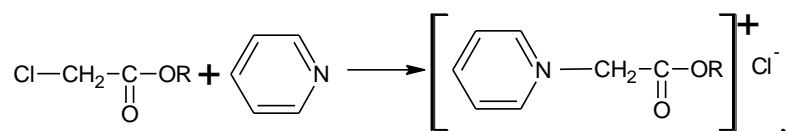
где R: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

Эфиры представляли собой прозрачные жидкости с характерным запахом. Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии.

#### *Синтез хлоридов N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния (схема).*

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, смешивали 0.04 моль сложного эфира хлоруксусной кислоты и 0.04 моль пиридина, в зависимости от структуры исходного эфира смесь нагревали от 15 до 60 минут на водяной бане до образования кристаллического осадка

Образовавшиеся кристаллы четвертичной соли отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром, перекристаллизовывали из ацетона и высушивали в вакууме.



где R: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

Полученные четвертичные соли представляли собой кристаллические вещества белого и желтоватого цвета, растворимые в воде и полярных органических растворителях (спирт, ацетон и т.д.). Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии.

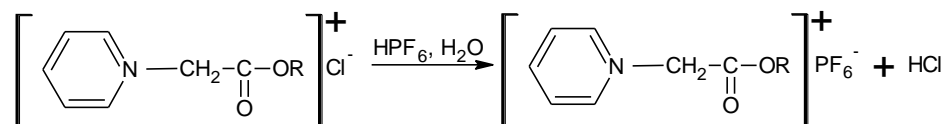
#### *Качественная реакция на четвертичные соли пиридиния*

Исследуемый образец в виде 5%-ного водного раствора слегка подкисляли уксусной кислотой и добавляли равное количество реактива Шпаку. Четвертичные соли пиридиния и имидазолия дают грязно-зеленый цвет. Реактив Шпаку – это разбавленный раствор (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu, к которому добавлено несколько капель 10%-ного раствора роданида калия.

Все синтезированные соединения дали положительную реакцию.

#### *Синтез гексафторфосфатов N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния (схема)*

К водному раствору, содержащему 0.004 моль хлорида N-(2-алкокси-2-оксоэтил)пиридиния в минимальном количестве воды при интенсивном перемешивании приливали по каплям эквимольное количество водного раствора HPF<sub>6</sub> (ω=60%). Выпавший осадок промывали сначала раствором карбоната натрия, затем водой и сушили в вакууме



где R: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.

Полученные гексафторфосфаты представляют собой кристаллические вещества белого или желтоватого цвета, не растворимые в воде, растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон и т.д.). Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии. Выход и физико-химические константы приведены в таблице.

Благодарим сотрудников отделения физико-химического анализа ЦКП химико-технологического факультета ТвГУ за проведение термического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (грант №14.Z56.15.4358-МК), а также при софинансировании Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К).

### Список литературы

1. Oliver-Bourbigou H., Magna L. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. P. 419–437.
2. Dupont J., Soares P. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3667–3692.
3. Игнатъев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, № 6. С. 36–39.
4. Rogers R., Seddon K. // Science 2003. V. 302. P. 792.
5. Gordon C. // Appl. Catal. 2001. V. 222. P. 101–107.
6. Yong W., Hong Y. // Chem. Engineering J. 2009. V. 147. P. 71–78.
7. Xiaowei Pei a, Ye Hai Yan a, Liangyu Yan et.al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2501–2505.
8. Liang Li, Yu Huang, Guoping Yan et.al. // Materials Letters. 2009. V. 63. P. 8–10.
9. Груздев М.С., Раменская Л.М., Червонова У.В., Кумаев Р.С. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79, № 8. С. 1360–1368.
10. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонов В.А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, № 6. С. 13–35.
11. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84, вып. 7. С. 1086–1092.
12. Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. Т. 86, № 6. С. 881–887.
13. Журавлев О.Е., Морозихина Т.А., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. // Вестник ТвГУ Сер. «Химия». 2013. № 30. С. 46–52.

### SYNTHESIS AND PROPERTIES HEXAFLUOROPHOSPHATE N- (2-ALKOXY-2-OXOETHYL) PYRIDINIUM

**O.E. Zhuravlev, L.I. Voronchihina, N.I. Krotova, I.A. Presnyakov**

Tver State University

The authors synthesized the new ionic liquids - hexafluorophosphate N- (2-alkoxy-2-oxoethyl) pyridinium. Study their thermal stability on air. For comparison, the thermal stability was investigated chloride N- (2-alkoxy-2-oxoethyl) pyridinium

**Keywords:** ionic liquid synthesis, hexafluorophosphate, thermal stability.

*об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, заведующая кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: [katerina2410@mail.ru](mailto:katerina2410@mail.ru)

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

КРОТОВА Наталья Ивановна – студентка 2-го курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

ПРЕСНЯКОВ Илья Андреевич – студент 2-го курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.